

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-055580

(43)Date of publication of application : 26.02.2003

(51)Int.Cl.

C09D 1/00
B01J 21/06
B01J 35/02
B32B 9/00
C09D 5/00

(21)Application number : 2001-246046

(71)Applicant : CANON NTC INC

(22)Date of filing : 14.08.2001

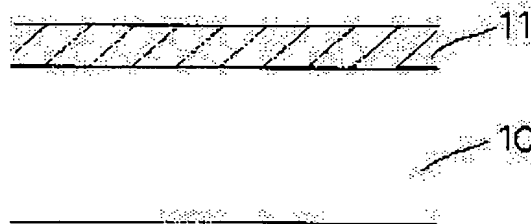
(72)Inventor : UEHARA MASAMICHI

(54) WATER-BORNE COATING MATERIAL, LAMINATE, AND METHOD FOR PRODUCING THE LAMINATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a water-borne coating material capable of suppressing deterioration of a substrate 10, forming a photocatalyst layer 11 having excellent surface hardness, photocatalyst properties, adhesion, transparency and denseness on the substrate 10 and having excellent storage stability.

SOLUTION: The water-borne coating material is prepared by mixing fine particles of a titania peroxo compound with peroxotitanic acid and fine particles of silica.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The water paint characterized by including the particle, the peroxotitanic acid, and the silica particle of titania type peroxidation ****.

[Claim 2] The rate that the rate that the particle of said titania type peroxidation **** occupies to said water paint is below 1 mass % more than 0.05 mass %, the rate that said peroxotitanic acid occupies to said water paint is below 0.5 mass % more than 0.02 mass %, and said silica particle occupies to said water paint is a water paint according to claim 1 characterized by coming out below 10 mass % more than 0.5 mass %.

[Claim 3] It is the water paint according to claim 1 or 2 which the particle of said titania type peroxidation **** is a titania sol which has -O-O-association, and is characterized by mean particle diameter being 0.1nm or more 1 micrometer or less.

[Claim 4] claim 1 characterized by for the particle of said titania type peroxidation **** processing the aqueous colloid or aqueous dispersion liquid of a titania with a peroxide, heating this processing object, and obtaining it thru/or 3 — a water paint given in any they are.

[Claim 5] claim 1 characterized by for the particle of said titania type peroxidation **** processing the aqueous colloid or aqueous dispersion liquid of a titanic acid with a peroxide, heating this processing object, and obtaining it thru/or 3 — a water paint given in any they are.

[Claim 6] claim 1 characterized by for the particle of said titania type peroxidation **** processing a water-soluble titanium compound with a peroxide, heating this processing object, and obtaining it thru/or 3 — a water paint given in any they are.

[Claim 7] Said water-soluble titanium compound is a water paint according to claim 6 characterized by being one or more sorts of compounds chosen from the group which consists of 3 titanium chlorides, 4 titanium chlorides, sulfuric-acid titanium, a sulfuric-acid titania, and a titanium fluoride.

[Claim 8] claim 1 characterized by the particle of said titania type peroxidation **** having the crystal structure of an anatase thru/or 7 — a water paint given in any they are.

[Claim 9] claim 1 characterized by for said peroxotitanic acid processing the aqueous colloid or aqueous dispersion liquid of a titania with a peroxide, and obtaining it thru/or 8 — a water paint given in any they are.

[Claim 10] claim 1 characterized by for said peroxotitanic acid processing the aqueous colloid or aqueous dispersion liquid of a titanic acid with a peroxide, and obtaining it thru/or 8 — a water paint given in any they are.

[Claim 11] claim 1 characterized by for said peroxotitanic acid processing a water-soluble titanium compound with a peroxide, and obtaining it thru/or 8 — a water paint given in any they are.

[Claim 12] Said water-soluble titanium compound is a water paint according to claim 11 characterized by being one or more sorts of compounds chosen from the group which consists of 3 titanium chlorides, 4 titanium chlorides, sulfuric-acid titanium, a sulfuric-acid titania, and a titanium fluoride.

[Claim 13] claim 1 characterized by for a silica particle being colloidal silica in the first half, and mean particle diameter being 0.1nm or more 1 micrometer or less thru/or 12 — a water paint given in any they are.

[Claim 14] claim 1 characterized by for a silica particle being fumed silica in the first half, and mean particle diameter being 0.1nm or more 1 micrometer or less thru/or 12 — a water paint given in any they are.

[Claim 15] claim 1 characterized by pH in 25 degrees C of said water paint being 12 or less [7 or more] thru/or 14 — a water paint given in any they are.

[Claim 16] a base, and claim 1 thru/or 15 — the layered product characterized by carrying out coating of the water paint given in any they are on this base, and it being formed, and coming to provide the photocatalyst layer which is 0.5 micrometers or less of thickness.

[Claim 17] claim 1 thru/or 15 — the manufacture approach of the layered product characterized by coming to contain the process which applies a water paint given in any they are on a base, and forms a spreading layer, and the process which dries and hardens this spreading layer below 5 degrees C or more 40 degrees C, and forms a photocatalyst layer.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacture approach of the water paint which can form a photocatalyst layer, the layered product in which the photocatalyst layer was formed, and the layered product in which the photocatalyst layer was formed.

[0002]

[Description of the Prior Art] Optical pumping of the light catalytic semi-conductor of TiO₂, ZnO, SnO₂, SrTiO₃, WO₃, Bi₂O₃, and Fe₂O₃ grade is carried out by light being irradiated, and it advances a photocatalysis. For this reason, if the paint film containing these light catalytic semi-conductors is formed as a photocatalyst layer, the organic substance adhering to the front face of a photocatalyst layer etc. can be photodissociated by irradiating light at a photocatalyst layer. The product which has photocatalyst functions, such as antibacterial, deodorization, deodorization, antifouling, mildewproofing, seaweed proofing, and a cloudy stop, is actively developed using this property.

[0003] especially, catalytic activity is high, tends to form a high-definition photocatalyst layer, is easy to come to hand industrially, and cheap -- etc. -- TiO₂ (called titanium oxide, a titanium dioxide, and a titania) is most frequently used from the reason.

[0004] The approach of applying the dispersion liquid containing the particle of a titania as a coating as the formation approach of the photocatalyst layer containing a titania, and drying, the approach of applying as a coating the dispersion liquid produced with the sol gel process, and drying from a titanium alkoxide, the approach of applying a titanium alkoxide as a coating and calcinating after desiccation, etc. are learned.

[0005] However, since these coatings generally contained the acid, they had the case where a base deteriorated with formation of a photocatalyst layer. Moreover, there were a case where the compactness of the photocatalyst layer obtained is inadequate, and a case where adhesion with a base ran short.

[0006] Furthermore, since it generally contained the organic substance as a solvent, the above-mentioned coating had to be heated at the elevated temperature in order to remove the organic substance after applying a coating, and the base heat-deteriorated and it had the case where productivity became inadequate. Moreover, we were anxious also about the problem on an environment.

* NOTICES *

JPO and NCIP I are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

TECHNICAL FIELD

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacture approach of the water paint which can form a photocatalyst layer, the layered product in which the photocatalyst layer was formed, and the layered product in which the photocatalyst layer was formed.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP I are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

PRIOR ART

[Description of the Prior Art] Optical pumping of the light catalytic semi-conductor of TiO_2 , ZnO , SnO_2 , SrTiO_3 , WO_3 , Bi_2O_3 , and Fe_2O_3 grade is carried out by light being irradiated, and it advances a photocatalysis. For this reason, if the paint film containing these light catalytic semi-conductors is formed as a photocatalyst layer, the organic substance adhering to the front face of a photocatalyst layer etc. can be photodissociated by irradiating light at a photocatalyst layer. The product which has photocatalyst functions, such as antibacterial, deodorization, deodorization, antifouling, mildewproofing, seaweed proofing, and a cloudy stop, is actively developed using this property.

[0003] especially, catalytic activity is high, tends to form a high-definition photocatalyst layer, is easy to come to hand industrially, and cheap — etc. — TiO_2 (called titanium oxide, a titanium dioxide, and a titania) is most frequently used from the reason.

[0004] The approach of applying the dispersion liquid containing the particle of a titania as a coating as the formation approach of the photocatalyst layer containing a titania, and drying, the approach of applying as a coating the dispersion liquid produced with the sol gel process, and drying from a titanium alkoxide, the approach of applying a titanium alkoxide as a coating and calcinating after desiccation, etc. are learned.

[0005] However, since these coatings generally contained the acid, they had the case where a base deteriorated with formation of a photocatalyst layer. Moreover, there were a case where the compactness of the photocatalyst layer obtained is inadequate, and a case where adhesion with a base ran short.

[0006]

* NOTICES *

JPO and NCIP I are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

.....
EFFECT OF THE INVENTION
.....

[Effect of the Invention] Like, the water paint which was explained above and which comes to contain the particle, the peroxotitanic acid, and the silica particle of titania type peroxidation *** is excellent in storage stability, controls degradation of a base, and can form the photocatalyst layer which is excellent in surface hardness, light catalytic, adhesion, transparency, and compactness.

.....
[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

TECHNICAL PROBLEM

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In order to avoid the above nonconformities, using peroxidation *** guided from a titania is proposed.

[0010] For example, using the anatase particle and peroxo-titanium solution which were embellished with the peroxo-radical is indicated, for example, the storage stability of a coating can be improved, and degradation of a base can be controlled, and when the photocatalyst layer which has sufficient adhesion and compactness can be formed, it is in a ***** No. 2875993 official report.

[0011] Moreover, without indicating using peroxotitanic acid, for example, spoiling light catalytic, the transparency of the photocatalyst layer obtained can be improved, and when the photocatalyst layer which has sufficient adhesion can be formed, it is in JP,9-221324,A.

[0012] Furthermore, without indicating using peroxotitanic acid without the organic substance, for example, spoiling light catalytic, the transparency of the photocatalyst layer obtained can be improved, and when the photocatalyst layer which has sufficient adhesion can be formed, it is in JP,10-114870,A.

[0013] However, when the photocatalyst layer was formed using the conventional coating, there was a case where the following nonconformities arose.

[0014] When the conventional coating was hardened to the 1st in ordinary temperature and a photocatalyst layer was formed in it, there was a case where the surface hardness of the photocatalyst layer obtained ran short. Consequently, there was a case where the abrasion-proof nature which can be equal to practical use was not securable.

[0015] When the conventional coating was used for the 2nd, there was a case where it was difficult to form a photocatalyst layer [thin film enough]. Since the components used in each industrial field are asked for lightweight-izing and detailed-ization in recent years, it is required that a photocatalyst layer should be used as a thin film.

[0016] Without being able to form the photocatalyst layer which has light catalytic [sufficient], adhesion, transparency, and compactness, and using especially the organic substance, in order to ask for the further high performance-ization the components used for the 3rd in each industrial field, to get down and to satisfy this demand, sufficient storage stability can be realized and the water paint which can reduce degradation of a base is called for.

[0017] Then, it sets it as the object of this invention to offer the water paint with which can be satisfied of the above demands.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

MEANS

[Means for Solving the Problem] According to this invention for attaining the above-mentioned object, the water paint characterized by including the particle, the peroxotitanic acid, and the silica particle of titania type peroxidation **** is offered.

[0019] It has the function to stick the particle of titania type peroxidation **** on a base at the same time the particle of titania type peroxidation **** functions as a photocatalyst and peroxotitanic acid functions as a photocatalyst in the water paint of this invention, and it is thought that a silica improves surface hardness, without spoiling the transparency of a photocatalyst layer at the same time it functions as a binder which fixes these light catalytic compounds on a base.

[0020] Consequently, it is thought by combining the particle, the peroxotitanic acid, and the silica particle of titania type peroxidation **** that the property which was excellent in the following is realizable with sufficient balance.

[0021] The water paint of this invention is hardened good in ordinary temperature, and forms [1st] a photocatalyst layer, and the surface hardness of the photocatalyst layer obtained is high enough, and can realize sufficient abrasion-proof nature.

[0022] If the water paint of this invention is used [2nd], a photocatalyst layer [thin film enough] can be formed.

[0023] The photocatalyst layer produced [3rd] from the water paint of this invention has light catalytic [sufficient], and sticks it to a base enough, and it excels in transparency, and has sufficient compactness and homogeneity, and becoming porosity is controlled.

[0024] Since the water paint of this invention can be hardened [4th] in ordinary temperature excluding an acid, degradation of the base accompanying formation of a photocatalyst layer can be reduced. Moreover, since the water paint of this invention does not contain the organic substance, such as a solvent, it is not necessary to perform high temperature processing for removing the organic substance, after applying a coating, the heat deterioration of a base can be controlled, and we can realize sufficient productivity, and are not anxious about the problem on an environment.

[0025] Even if the water paint of this invention will leave a coating several days from several hours in ordinary temperature since it has sufficient storage stability for example, a constituent can gel or it can control [5th] condensing.

[0026]

[Embodiment of the Invention] This invention is explained below at a detail.

[0027] Although it will not be restricted especially if it is peroxidation **** guided from a titania as titania type peroxidation **** used by this invention, the titania sol which has -O-O-association from a viewpoint of the surface hardness of a photocatalyst layer, light catalytic, adhesion, transparency and compactness, and the storage stability of a water paint is desirable.

[0028] In addition, existence of -O-O-association can be checked for example, with an infrared absorption spectral method etc.

[0029] Moreover, from the same viewpoint as the above, 0.1nm or more is desirable, 1nm or more is more desirable, on the other hand, the mean particle diameter of the particle of titania type peroxidation **** has desirable 1 micrometer or less, its 100nm or less is more desirable, its 50nm or less is still more desirable, and 20nm or less is the most desirable [mean particle diameter].

[0030] Furthermore, although the crystal structure of an anatase, a rutile mold, etc. is known by the titania, since the resolution of the organic substance is high, the titania of an anatase is more desirable.

[0031]

* NOTICES *

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

EXAMPLE

[Example] Although an example explains this invention further below at a detail, these do not limit this invention at all. In addition, unless it wrote clearly especially the following, the reagent etc. used the commercial high grade article.

[0072] (Measuring method)

(a) Surface hardness of a photocatalyst layer : JIS K The pencil scratch test was performed according to 5400, and the pencil degree of hardness was measured.

[0073] (b) Light catalytic [of a photocatalyst layer] : on the photocatalyst layer, BONEN corporation oil was applied so that it might become 1.3 mg/cm², the ultraviolet rays of 1.92 W/cm² were irradiated for 8 hours, and it evaluated light catalytic from the decrement of oil. It means that light catalytic is so high that there is much decrement of oil.

[0074] (c) Adhesion of a photocatalyst layer : the peeling examining method estimated. Specifically the crack of an one-side a 5cm cross joint was formed in the photocatalyst layer by cutting, adhesive tape was adhered to the crack section, and adhesion was evaluated from the condition of peeling of the photocatalyst layer at the time of tearing this off.

[0075] (d) Transparency of a photocatalyst layer : the photocatalyst layer was observed and it judged by viewing from extent of muddiness.

[0076] (e) Compactness of a photocatalyst layer : the photocatalyst layer was observed under the microscope and judged from the heterogeneity and porosity nature of a photocatalyst layer.

[0077] (f) Storage stability of a water paint : the water paint was left for five days at 25 degrees C, and extent of gelation and condensation was judged by viewing.

[0078] (g) Degradation of a base : the base after forming a photocatalyst layer was observed and it judged from the existence of discoloration and deformation.

[0079] (Example 1) As a particle of titania type peroxidation ***, 4 titanium chlorides were processed with hydrogen peroxide solution, and the titania sol heated and obtained at 250 degrees C was used. It checked that this titania sol had -O-O- association with the infrared absorption spectral method. Moreover, it checked that the crystal structure was an anatase with electron microscope observation and an X-ray diffraction method. Furthermore, mean particle diameter was 9nm.

[0080] Moreover, what processed 4 titanium chlorides with hydrogen peroxide solution, and was obtained as peroxotitanic acid was used.

[0081] Furthermore, colloidal silica with a mean particle diameter of 10nm was used as a silica particle.

[0082] Liquid 350mL [sol / above-mentioned / titania] through 0.85 mass % hidden water, liquid 150mL [peroxotitanic acid / above-mentioned] through 0.85 mass % hidden water, and liquid 500mL [colloidal silica / above-mentioned] through 8 mass % hidden water were mixed to **, and the water paint was obtained.

[0083] In addition, 25-degree C pH of the liquid with which 25-degree C pH of the liquid with which 25-degree C pH of the liquid containing a titania sol contains 7 and peroxotitanic acid contains 6.5 and colloidal silica was 11.5, and 25-degree C pH of the obtained water paint was 10.4.

[0084] Moreover, the storage stability of the obtained water paint was good.

[0085]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is a typical sectional view for explaining the example of the layered product of this invention.

[Drawing 2] It is a typical sectional view for explaining other examples of the layered product of this invention.

[Description of Notations]

10 Base

11 Photocatalyst Layer

21 Protective Layer

[Translation done.]

* NOTICES *

JP0 and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

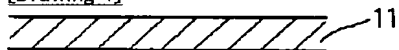
1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]



10

[Drawing 2]



10

[Translation done.]

(A)-(F)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-55580

(P 2 0 0 3 - 5 5 5 8 0 A)

(43) 公開日 平成15年2月26日 (2003.2.26)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C09D 1/00		C09D 1/00	4F100
B01J 21/06		B01J 21/06	M 4G069
35/02		35/02	J 4J038
B32B 9/00		B32B 9/00	A
C09D 5/00		C09D 5/00	Z
審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全7頁)			

(21) 出願番号 特願2001-246046 (P 2001-246046)

(22) 出願日 平成13年8月14日 (2001.8.14)

(71) 出願人 000004662

キヤノン・エヌ・ティー・シー株式会社
東京都中央区京橋1丁目11番2号

(72) 発明者 上原 昌道

東京都中央区京橋1丁目11番2号 キヤノ
ン・エヌ・ティー・シー株式会社内

(74) 代理人 100088328

弁理士 金田 暢之 (外2名)

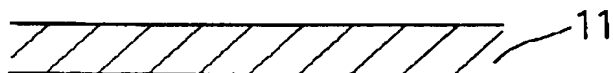
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性塗料、積層体、積層体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 基体10の劣化を抑制して、表面硬度、光触媒性、密着性、透明性および緻密性に優れる光触媒層11を基体10上に形成でき、貯蔵安定性にも優れる水性塗料を提供する。

【解決手段】 チタニア系ペルオキシ化合物の微粒子と、ペルオキシチタン酸と、シリカ微粒子とを混合して水性塗料を調製する。



10

【特許請求の範囲】

【請求項1】 チタニア系ペルオキシ化合物の微粒子と、ペルオキシチタン酸と、シリカ微粒子とを含むことを特徴とする水性塗料。

【請求項2】 前記チタニア系ペルオキシ化合物の微粒子が前記水性塗料に占める割合は0.05質量%以上1質量%以下であり、前記ペルオキシチタン酸が前記水性塗料に占める割合は0.02質量%以上0.5質量%以下であり、前記シリカ微粒子が前記水性塗料に占める割合は0.5質量%以上10質量%以下であることを特徴とする請求項1記載の水性塗料。

【請求項3】 前記チタニア系ペルオキシ化合物の微粒子は $-O-O-$ 結合を有するチタニアゾルであり、平均粒子径は0.1nm以上1 μ m以下であることを特徴とする請求項1又は2記載の水性塗料。

【請求項4】 前記チタニア系ペルオキシ化合物の微粒子は、チタニアの水性コロイド又は水性分散液を過酸化剤で処理し、該処理物を加熱して得られることを特徴とする請求項1乃至3何れかに記載の水性塗料。

【請求項5】 前記チタニア系ペルオキシ化合物の微粒子は、チタン酸の水性コロイド又は水性分散液を過酸化剤で処理し、該処理物を加熱して得られることを特徴とする請求項1乃至3何れかに記載の水性塗料。

【請求項6】 前記チタニア系ペルオキシ化合物の微粒子は、水溶性チタン化合物を過酸化剤で処理し、該処理物を加熱して得られることを特徴とする請求項1乃至3何れかに記載の水性塗料。

【請求項7】 前記水溶性チタン化合物は、3塩化チタン、4塩化チタン、硫酸チタン、硫酸チタニア及びチタンフッ化物からなる群より選ばれる1種以上の化合物であることを特徴とする請求項6記載の水性塗料。

【請求項8】 前記チタニア系ペルオキシ化合物の微粒子は、アナタース型の結晶構造を有することを特徴とする請求項1乃至7何れかに記載の水性塗料。

【請求項9】 前記ペルオキシチタン酸は、チタニアの水性コロイド又は水性分散液を過酸化剤で処理して得られることを特徴とする請求項1乃至8何れかに記載の水性塗料。

【請求項10】 前記ペルオキシチタン酸は、チタン酸の水性コロイド又は水性分散液を過酸化剤で処理して得られることを特徴とする請求項1乃至8何れかに記載の水性塗料。

【請求項11】 前記ペルオキシチタン酸は、水溶性チタン化合物を過酸化剤で処理して得られることを特徴とする請求項1乃至8何れかに記載の水性塗料。

【請求項12】 前記水溶性チタン化合物は、3塩化チタン、4塩化チタン、硫酸チタン、硫酸チタニアおよびチタンフッ化物からなる群より選ばれる1種以上の化合物であることを特徴とする請求項11記載の水性塗料。

【請求項13】 前期シリカ微粒子はコロイダルシリカ

であり、平均粒子径は0.1nm以上1 μ m以下であることを特徴とする請求項1乃至12何れかに記載の水性塗料。

【請求項14】 前期シリカ微粒子はヒュームドシリカであり、平均粒子径は0.1nm以上1 μ m以下であることを特徴とする請求項1乃至12何れかに記載の水性塗料。

【請求項15】 前記水性塗料の25℃におけるpHは、7以上12以下であることを特徴とする請求項1乃至14何れかに記載の水性塗料。

【請求項16】 基体と、請求項1乃至15何れかに記載の水性塗料を該基体上に塗工して形成され、層厚0.5 μ m以下である光触媒層とを具備してなることを特徴とする積層体。

【請求項17】 請求項1乃至15何れかに記載の水性塗料を基体上に塗布して塗布層を形成する工程と、該塗布層を5℃以上40℃以下で乾燥して硬化し、光触媒層を形成する工程とを含んでなることを特徴とする積層体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光触媒層を形成し得る水性塗料、光触媒層が形成された積層体、光触媒層が形成された積層体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 TiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 、 $SrTiO_3$ 、 WO_3 、 Bi_2O_3 、 Fe_2O_3 等の光触媒性半導体は、光が照射されることで光励起され光触媒反応を進行させる。このため、これらの光触媒性半導体を含有する塗膜を光触媒層として形成すれば、光触媒層に光を照射することにより、光触媒層の表面に付着した有機物などを光分解できる。この性質を利用して、抗菌、消臭、防臭、防汚、防カビ、防藻、くもり止めなどの光触媒機能を有する製品が活発に開発されている。

【0003】中でも、触媒活性が高く、高品位の光触媒層を形成し易く、工業的に入手し易く、安価であるなどの理由から、 TiO_2 （酸化チタン、二酸化チタン、チタニアとも呼ばれる）が最も頻繁に利用されている。

【0004】チタニアを含有する光触媒層の形成方法としては、チタニアの微粒子を含有する分散液を塗料として塗布し乾燥する方法、チタンアルコキシドからゾルゲル法で作製した分散液を塗料として塗布し乾燥する方法、チタンアルコキシドを塗料として塗布し乾燥後に焼成する方法などが知られている。

【0005】しかしながら、これらの塗料は一般に酸を含んでいるため、光触媒層の形成に伴い基体が劣化する場合があった。また、得られる光触媒層の緻密性が不十分な場合や、基体との密着性が不足する場合があった。

【0006】更に、上記の塗料は一般に溶剤として有機物を含有するため、塗料を塗布後に有機物を除去するた

め高温で加熱しなければならず、基体が熱劣化したり生産性が不十分となる場合があった。また、環境上の問題も懸念されていた。

【0007】なお、従来使用されてきた溶剤としては、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール等のアルコール類；酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロフォルム、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン等の有機溶剤等を例示することができる。

【0008】加えて、上記の塗料では貯蔵安定性が不足し、常温で塗料を放置すると、数時間から数日で構成成分がゲル化したり凝集する場合があった。また、得られた光触媒層が不均質となったり多孔質となり易い傾向にあった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】以上の様な不具合を回避するために、チタニアより誘導されるペルオキシ化合物を使用することが提案されている。

【0010】例えば、特登録2875993号公報には、ペルオキシ基で修飾したアナターゼ微粒子やペルオキシチタン溶液を用いることが記載されており、例えば、塗料の貯蔵安定性を向上でき、基体の劣化を抑制でき、十分な密着性および緻密性を有する光触媒層を形成できるとある。

【0011】また、特開平9-221324号公報には、ペルオキシチタン酸を用いることが記載されており、例えば、光触媒性を損なうことなく、得られる光触媒層の透明性を向上でき、十分な密着性を有する光触媒層を形成できるとある。

【0012】更に、特開平10-114870号公報には、有機物を使用せずペルオキシチタン酸を用いることが記載されており、例えば、光触媒性を損なうことなく、得られる光触媒層の透明性を向上でき、十分な密着性を有する光触媒層を形成できるとある。

【0013】しかしながら、従来の塗料を用いて光触媒層を形成すると、以下の様な不具合が生じる場合があった。

【0014】第1に、従来の塗料を常温で硬化して光触媒層を形成した場合、得られる光触媒層の表面硬度が不足する場合があった。この結果、実用に耐え得る耐擦傷性を確保できない場合があった。

【0015】第2に、従来の塗料を用いた場合、十分に薄膜な光触媒層を形成することが困難な場合があった。近年、各産業分野で使用される部品には軽量化および微細化が求められているため、光触媒層を薄膜とすることが要求されている。

【0016】第3に、各産業分野で使用される部品には更なる高性能化が求められおり、この要求を満足するため、十分な光触媒性、密着性、透明性および緻密性を有

する光触媒層を形成でき、特に有機物を使用することなく、十分な貯蔵安定性を実現でき、基体の劣化を低減できる水性塗料が求められている。

【0017】そこで、以上の様な要求を満足できる水性塗料を提供することを、本発明の目的とする。

【0018】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するための本発明によれば、チタニア系ペルオキシ化合物の微粒子と、ペルオキシチタン酸と、シリカ微粒子とを含むことを特徴とする水性塗料が提供される。

【0019】本発明の水性塗料においては、チタニア系ペルオキシ化合物の微粒子が光触媒として機能し、ペルオキシチタン酸は光触媒として機能すると同時にチタニア系ペルオキシ化合物の微粒子を基体上に密着させる機能を有しており、シリカは、これらの光触媒性化合物を基体上に固定するバインダーとして機能すると同時に、光触媒層の透明性を損なうことなく表面硬度を向上すると考えられる。

【0020】この結果、チタニア系ペルオキシ化合物の微粒子と、ペルオキシチタン酸と、シリカ微粒子とを組み合わせることにより、以下の優れた特性をバランス良く実現できると考えられる。

【0021】第1に、本発明の水性塗料は常温で良好に硬化して光触媒層を形成し、得られる光触媒層の表面硬度は十分高く、十分な耐擦傷性を実現できる。

【0022】第2に、本発明の水性塗料を使用すれば、十分に薄膜な光触媒層を形成することができる。

【0023】第3に、本発明の水性塗料から作製される光触媒層は、十分な光触媒性を有し、基体に十分密着し、透明性に優れ、十分な緻密性および均質性を有しており、多孔質となることが抑制される。

【0024】第4に、本発明の水性塗料は酸を含んでおらず、常温で硬化できるため、光触媒層の形成に伴う基体の劣化を低減できる。また、本発明の水性塗料は溶剤などの有機物を含有していないので、塗料を塗布後に有機物を除去するための高温処理を行う必要はなく、基体の熱劣化を抑制でき、十分な生産性を実現でき、環境上の問題も懸念されない。

【0025】第5に、本発明の水性塗料は十分な貯蔵安定性を有しているため、例えば、常温で塗料を数時間から数日放置したとしても、構成成分がゲル化したり凝集することを抑制できる。

【0026】

【発明の実施の形態】以下に本発明を詳細に説明する。

【0027】本発明で使用するチタニア系ペルオキシ化合物としては、チタニアより誘導されるペルオキシ化合物であれば特に制限されないが、光触媒層の表面硬度、光触媒性、密着性、透明性および緻密性と、水性塗料の貯蔵安定性との観点から、 $-O-O-$ 結合を有するチタニアゾルが好ましい。

【0028】なお、 $-O-O-$ 結合の存在は、例えば赤外線吸収スペクトル法などにより確認できる。

【0029】また、上記と同様の観点から、チタニア系ペルオキシ化合物の微粒子の平均粒子径は、0.1 nm以上が好ましく、1 nm以上がより好ましく、一方、1 μ m以下が好ましく、100 nm以下がより好ましく、50 nm以下が更に好ましく、20 nm以下が最も好ましい。

【0030】更に、チタニアには、アナタース型およびルチル型などの結晶構造が知られているが、アナタース型のチタニアの方が、有機物の分解能が高いため好ましい。

【0031】なお、結晶構造は、電子顕微鏡観察、X線回折法などにより決定することができる。

【0032】以上の様なチタニア系ペルオキシ化合物の微粒子は、チタニアの水性コロイド又は水性分散液を過酸化物で処理し、得られた処理物を加熱して作製することができる。

【0033】例えば、まず、チタニアの微粒子を解膠し分散液中に存在させ、チタニアの水性分散液としてチタニアゾルを調製する。次に、得られたチタニアゾルを過酸化物で処理し、チタニアに $-O-O-$ 結合を導入する。過酸化物としては、過酸化水素水、過酸化ナトリウム、過酸化バリウムなどを使用できるが、 $-O-O-$ 結合の導入効率が高く、不要な分解生成物がないなどの理由から過酸化水素水が好ましい。その後、 $-O-O-$ 結合が導入されたチタニアゾルを85~300℃で加熱して、チタニアの結晶構造をアナタース型とする。

【0034】また、チタニア系ペルオキシ化合物の微粒子は、チタン酸の水性コロイド又は水性分散液を過酸化物で処理し、得られた処理物を加熱して作製することができる。

【0035】例えば、まず、チタン酸の微粒子を解膠し分散液中に存在させ、チタン酸の水性分散液としてチタン酸ゲルを調製する。次に、得られたチタン酸ゲルを過酸化物で処理し、チタン酸に $-O-O-$ 結合を導入する。過酸化物としては、過酸化水素水、過酸化ナトリウム、過酸化バリウムなどを使用できるが、 $-O-O-$ 結合の導入効率が高く、不要な分解生成物がないなどの理由から過酸化水素水が好ましい。その後、 $-O-O-$ 結合が導入されたチタン酸ゲルを85~300℃で加熱して縮重合反応を進行させ、結晶構造がアナタース型のチタニアゾルとする。

【0036】更に、チタニア系ペルオキシ化合物の微粒子は、水溶性チタン化合物を過酸化物で処理し、得られた処理物を加熱して作製することができる。

【0037】水溶性チタン化合物としては、3塩化チタン、4塩化チタン、硫酸チタン、硫酸チタニア及びチタンフッ化物などを使用することができ、2種類以上を併用して使用することもできる。

【0038】例えば、まず、4塩化チタンの水溶液を過酸化物で処理し、ペルオキシチタン酸とする。過酸化物としては、過酸化水素水、過酸化ナトリウム、過酸化バリウムなどを使用できるが、 $-O-O-$ 結合の導入効率が高く、不要な分解生成物がないなどの理由から過酸化水素水が好ましい。その後、アンモニアなどで中和し、85~300℃で加熱して縮重合反応を進行させ、結晶構造がアナタース型のチタニアゾルとする。

【0039】本発明で使用するペルオキシチタン酸としては、光触媒として機能すると同時にチタニア系ペルオキシ化合物の微粒子を基体上に十分密着できるものであれば、特に制限されない。

【0040】この様なペルオキシチタン酸は、チタニアの水性コロイド又は水性分散液を過酸化物で処理して作製することができる。

【0041】例えば、まず、チタニアの微粒子を解膠し分散液中に存在させ、チタニアの水性分散液としてチタニアゾルを調製する。次に、得られたチタニアゾルを過酸化物で処理し、ペルオキシチタン酸を得る。過酸化物としては、過酸化水素水、過酸化ナトリウム、過酸化バリウムなどを使用できるが、ペルオキシチタン酸の生成効率が高く、不要な分解生成物がないなどの理由から過酸化水素水が好ましい。

【0042】また、ペルオキシチタン酸は、チタン酸の水性コロイド又は水性分散液を過酸化物で処理して作製することができる。

【0043】例えば、まず、チタン酸の微粒子を解膠し分散液中に存在させ、チタン酸の水性分散液としてチタン酸ゲルを調製する。次に、得られたチタン酸ゲルを過酸化物で処理し、ペルオキシチタン酸を得る。過酸化物としては、過酸化水素水、過酸化ナトリウム、過酸化バリウムなどを使用できるが、ペルオキシチタン酸の生成効率が高く、不要な分解生成物がないなどの理由から過酸化水素水が好ましい。

【0044】更に、ペルオキシチタン酸は、水溶性チタン化合物を過酸化物で処理して作製することができる。

【0045】水溶性チタン化合物としては、3塩化チタン、4塩化チタン、硫酸チタン、硫酸チタニア及びチタンフッ化物などを使用することができ、2種類以上を併用して使用することもできる。

【0046】例えば、4塩化チタンの水溶液を過酸化物で処理し、ペルオキシチタン酸を得る。過酸化物としては、過酸化水素水、過酸化ナトリウム、過酸化バリウムなどを使用できるが、ペルオキシチタン酸の生成効率が高く、不要な分解生成物がないなどの理由から過酸化水素水が好ましい。

【0047】本発明で使用するシリカ微粒子としては、チタニア系ペルオキシ化合物の微粒子とペルオキシチタン酸とを基体上に固定するバインダーとして良好に機能し、光触媒層の透明性を損なうことなく表面硬度を十分

に向上できるものであれば特に制限されないが、光触媒層の表面硬度、光触媒性、密着性、透明性および緻密性と、水性塗料の貯蔵安定性との観点から、コロイダルシリカ又はヒュームドシリカが好ましい。

【0048】コロイダルシリカはケイ酸化合物を無水ケイ酸のゾルに誘導することによって得られ、不純物が少なく、粒子径が小さく均一であるため好ましい。具体的には、平均粒子径0.1nm以上が好ましく、1nm以上がより好ましく、5nm以上が更に好ましく、一方、1μm以下が好ましく、100nm以下がより好まし

く、50nm以下が更に好ましい。

【0049】なお、保存安定性の観点から、コロイダルシリカを含む液体はアルカリ性であることが好ましく、具体的にはpH9.5以上12以下が好ましい。

【0050】一方、ヒュームドシリカは、4塩化ケイ素などのケイ素を含む揮発性化合物と酸素とを炎中で反応させることによって得られ、不純物が少なく、粒子径が小さく均一であるため好ましい。具体的には、平均粒子径0.1nm以上が好ましく、1nm以上がより好ましく、5nm以上が更に好ましく、一方、1μm以下が好ましく、100nm以下がより好ましく、50nm以下が更に好ましい。

【0051】なお、保存安定性の観点から、ヒュームドシリカを含む液体はアルカリ性であることが好ましく、具体的にはpH9.5以上12以下が好ましい。

【0052】以上に説明した構成要素の組成比は、光触媒層の表面硬度、光触媒性、密着性、透明性および緻密性と、水性塗料の貯蔵安定性との観点から、注意深く決定される。

【0053】具体的には、チタニア系ペルオキシ化合物の微粒子が水性塗料に占める割合は、0.05質量%以上が好ましく、0.1質量%以上がより好ましく、一方、1質量%以下が好ましく、0.6質量%以下がより好ましい。

【0054】また、ペルオキシチタン酸が水性塗料に占める割合は、0.02質量%以上が好ましく、0.05質量%以上がより好ましく、一方、0.5質量%以下が好ましく、0.3質量%以下がより好ましい。

【0055】更に、シリカ微粒子が水性塗料に占める割合は、0.5質量%以上が好ましく、1質量%以上がより好ましく、一方、10質量%以下が好ましく、6質量%以下がより好ましい。

【0056】以上の様な組成比で調製された水性塗料は、基体の劣化を抑制する観点から、中性または弱アルカリ性であることが好ましく、具体的には、25℃におけるpHが7以上が好ましく、8以上がより好ましく、一方、12以下が好ましく、11以下がより好ましい。

【0057】なお、チタニア系ペルオキシ化合物の微粒子を含む液体は一般に中性または弱酸性であり、ペルオキシチタン酸を含む液体も一般に中性または弱酸性であ

る。一方、シリカを含む液体は、シリカを安定に保存するため、アルカリ性である。このため、これらの液体を混合することにより、中性または弱アルカリ性の水性塗料を容易に調製することができる。

【0058】また、以上の構成要素を含有する媒体としては水が使用され、溶剤などの有機物を実質的に含有しないことが、塗料を塗布後に有機物を除去するための高温処理を行う必要はなく、基体の熱劣化を抑制でき、十分な生産性を実現でき、環境上の問題も懸念されないため好ましい。

【0059】以上の様にして得られた水性塗料が塗工された積層体の例を、図1に示した。基体10上には、以上で説明した水性塗料からなる光触媒層11が形成されている。

【0060】光触媒層11は高い表面硬度を有しているが、具体的には、JIS K 5400に準じた鉛筆引掻試験において光触媒層の破損の目視判定で決定される表面硬度が、2H以上が好ましく、3H以上がより好ましい。

【0061】また、軽量化および微細化が要求される分野においては、光触媒層11は薄膜であることが好ましく、具体的には、層厚0.5μm以下が好ましく、0.3μm以下がより好ましい。

【0062】なお、必要に応じて、光触媒層以外の層を形成する場合もある。例えば、図2に示す様に、光触媒層11の下層に保護層21を形成する場合もある。保護層21は、光触媒層11の光触媒作用により基体10が劣化することを低減し、例えばシリカより形成する。

【0063】また、基体としては特に限定されないが、ガラス、樹脂、金属などを使用することができる。

【0064】以上の様な積層体は、例えば以下の様にして製造することができる。

【0065】まず、チタニア系ペルオキシ化合物の微粒子を含む液体と、ペルオキシチタン酸を含む液体と、シリカを含む液体とを所定量混合して、水性塗料を調製する。

【0066】次に、水性塗料を、ディップコート法（浸漬法）、スプレーコート法、スピンコート法、フローコート法、ロールコート法、メニスカス法等により、基体上に塗布する。塗布量は、最終的に得られる光触媒層の層厚が所定の値となるよう調節する。なお、保護層を形成する場合は、保護層形成後に水性塗料を塗布する。

【0067】なお、水性塗料の塗布に先立ち、塗布面を特に前処理などする必要はなく、表面の汚れなどを除去するだけで十分である。

【0068】得られた塗布層は、基体の劣化を低減するために加熱することなく乾燥して硬化し、光触媒層とする。乾燥温度は、光触媒層の表面硬度、光触媒性、密着性、透明性および緻密性との観点から、注意深く決定される。

【0069】具体的には、5℃以上が好ましく、10℃以上がより好ましく、20℃以上が更に好ましく、一方、40℃以下が好ましく、30℃以下がより好ましい。

【0070】以上の様にして製造された積層体は、例えば、カーブミラーや道路標識などの産業物品、鏡や浴槽などの日常物品、光学ミラーなどの精密部品、胃カメラなどの医療機器部品などとして好適に使用することができる。

【0071】

【実施例】以下に実施例によって本発明を更に詳細に説明するが、これらは、本発明を何ら限定するものではない。なお、以下特に明記しない限り、試薬等は市販の高純度品を用いた。

【0072】(測定方法)

(ア) 光触媒層の表面硬度：JIS K 5400に準じて鉛筆引掻試験を行い、鉛筆硬度を測定した。

【0073】(イ) 光触媒層の光触媒性：光触媒層上に(株) ポーネンコーポレーション製オイルを1.3mg/cm²となるよう塗布し、1.92W/cm²の紫外線を8時間照射し、オイルの減少量から光触媒性を評価した。オイルの減少量が多いほど、光触媒性が高いことを意味する。

【0074】(ウ) 光触媒層の密着性：ピーリング試験法により評価した。具体的には、光触媒層に一辺5cmの十字の亀裂を切断により形成し、亀裂部に粘着テープを粘着し、これを引き剥がした際の光触媒層の剥がれの状態から密着性を評価した。

【0075】(エ) 光触媒層の透明性：光触媒層を観察し、濁りの程度から目視により判定した。

【0076】(オ) 光触媒層の緻密性：光触媒層を顕微鏡により観察し、光触媒層の不均質性および多孔質性から判断した。

【0077】(カ) 水性塗料の貯蔵安定性：水性塗料を25℃で5日間放置し、ゲル化および凝集の程度を目視により判定した。

【0078】(キ) 基体の劣化：光触媒層を形成後の基体を観察し、変色および変形の有無から判断した。

【0079】(実施例1) チタニア系ペルオキシ化合物の微粒子として、4塩化チタンを過酸化水素水で処理し250℃で加熱して得られたチタニアゾルを使用した。このチタニアゾルが-O-O-結合を有していることを、赤外線吸収スペクトル法により確認した。また、結晶構造がアナタース型であることを、電子顕微鏡観察およびX線回折法により確認した。更に、平均粒子径は9nmであった。

【0080】また、ペルオキシチタン酸として、4塩化チタンを過酸化水素水で処理して得られたものを使用した。

【0081】更に、シリカ微粒子として、平均粒子径1

0nmのコロイダルシリカを使用した。

【0082】上記のチタニアゾルを0.85質量%含み水を媒体とする液体350mLと、上記のペルオキシチタン酸を0.85質量%含み水を媒体とする液体150mLと、上記のコロイダルシリカを8質量%含み水を媒体とする液体500mLとを静に混合し、水性塗料を得た。

【0083】なお、チタニアゾルを含む液体の25℃でのpHは7、ペルオキシチタン酸を含む液体の25℃でのpHは6.5、コロイダルシリカを含む液体の25℃でのpHは11.5であり、得られた水性塗料の25℃でのpHは10.4であった。

【0084】また、得られた水性塗料の貯蔵安定性は良好であった。

【0085】この水性塗料をスプレーコート法により、ガラス製の基体上に塗布した。これを25℃で乾燥して塗布層を硬化し、層厚0.25μmの光触媒層とした。

【0086】得られた光触媒層の表面硬度は3Hであった。また、光触媒層の光触媒性、密着性、透明性および緻密性はどれも良好で、実用に耐え得るものであった。更に、基体の劣化は確認できなかった。

【0087】(実施例2) チタニアゾルを0.85質量%含み水を媒体とする液体70mLと、ペルオキシチタン酸を0.85質量%含み水を媒体とする液体30mLと、コロイダルシリカを15質量%含み水を媒体とする液体900mLとを混合して水性塗料を調製した以外は、実施例1と同様にして光触媒層を形成した。実施例1と比較して、光触媒性が低下していた。

【0088】(実施例3) チタニアゾルを0.85質量%含み水を媒体とする液体730mLと、ペルオキシチタン酸を0.85質量%含み水を媒体とする液体270mLと、コロイダルシリカを4質量%含み水を媒体とする液体100mLとを混合して水性塗料を調製した以外は、実施例1と同様にして光触媒層を形成した。表面硬度はHであった。

【0089】(実施例4) 理研テクノシステム社製の光触媒コートMIXsol(商品名)を500mLと、株式会社日板研究所製のシリカ分散溶液セラミカMS-90(商品名)を500mLとを混合して水性塗料を調製した以外は、実施例1と同様にして光触媒層を形成した。

【0090】得られた光触媒層の層厚は0.25μmで、表面硬度は3Hであった。また、光触媒層の光触媒性、密着性、透明性および緻密性はどれも良好で、実用に耐え得るものであった。更に、基体の劣化は確認できなかった。

【0091】(比較例1) チタニアゾルを0.85質量%含み水を媒体とする液体350mLと、ペルオキシチタン酸を0.85質量%含み水を媒体とする液体150mLとを混合し、シリカを使用しないこと以外は、実施

例 1 と同様にして光触媒層を形成した。

【 0 0 9 2 】 得られた光触媒層の表面硬度は H B あつた。また、光触媒層の密着性および緻密性が実用レベルに達しなかった。

【 0 0 9 3 】

【発明の効果】以上に説明した様に、チタニア系ペルオキソ化合物の微粒子と、ペルオキシチタン酸と、シリカ微粒子とを含んでなる水性塗料は、貯蔵安定性に優れ、基体の劣化を抑制して、表面硬度、光触媒性、密着性、透明性および緻密性に優れる光触媒層を形成できる。

10

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の積層体の例を説明するための模式的断面図である。

【図 2】本発明の積層体の他の例を説明するための模式的断面図である。

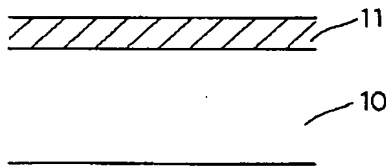
【符号の説明】

1 0 基体

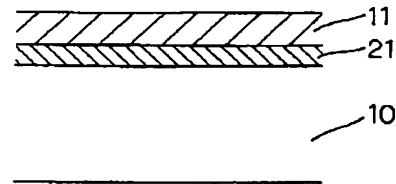
1 1 光触媒層

2 1 保護層

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4F100 AA20B AA21B AT00A CC00B
DE01B JB05B JL08B JM01
YY00B
4G069 AA03 AA08 BA02B BA04A
BA04B BA48A CA10 EA08
FB08 FB09 FB24
4J038 HA156 HA212 HA232 HA441
KA06 KA20 LA03 MA11 MA14
NA01 NA02 NA05 NA06 NA11
NA12 NA17 NA26 NA27 PA18
PB14 PC02 PC03 PC08

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.